

BUNDEREPUBLIK DEUTSCHLAND

Rec'd PCT/PTO 09 DEC 2004



REC'D 30 JUL 2003

WIPO PCT

10/517669**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:** 102 25 521.0**Anmeldetag:** 10. Juni 2002**PRIORITY DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)**Anmelder/Inhaber:** Widia GmbH, Essen, Ruhr/DE**Bezeichnung:** Hartmetall-Substratkörper und Verfahren zu dessen
Herstellung**IPC:** C 22 C 29/04**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 9. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt**Der Präsident**

Im Auftrag

Faust**BEST AVAILABLE COPY**

Beschreibung

Hartmetall-Substratkörper und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Hartmetall-Substratkörper, bestehend aus einer WC-Hartstoffphase und einer 3- bis 25 Massen%igen Binderphase, die neben mindestens einem der Bindemetalle Fe, Co und/oder Ni noch bis zu 15 Massen% (bezogen auf die Binderphase) gelöste Dotierungsmittel enthält, die aus der Gruppe Al, Cr, Mo, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta stammen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren eines solchen Hartmetall-Substratkörpers, bei dem die Ausgangsmischung pulvermetallurgisch vorbehandelt, zu einem Grünling vorgepreßt und abschließend in einer Atmosphäre eines Ofens erwärmt und gesintert wird.

In den genannten Hartmetallzusammensetzungen wirken die Dotierungen, die zumeist in Form von Carbiden, Nitriden oder Carbonitriden der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Ta oder Legierungen aus diesen Elementen, insbesondere Ti_2AlN oder Ti_2AlC in der Ausgangspulvermischung zugegeben werden, als Kornwachstumshemmer, die gewährleisten, dass die hergestellte WC-Co-Basislegierung feinkörnig und gleichmäßig bleibt, um eine optimale Härte und Verschleißfestigkeit gewährleisten zu können.

Ebenso ist es seit langem bekannt, dass die Verschleißigenschaften von Hartmetallkörpern durch Aufbringen einer oder mehrerer Oberflächenschichten aus Carbiden, Nitriden, Carbonitriden, Boriden und/oder Oxiden oder Diamant beeinflusst werden kann. Schon früh, nämlich in der DE-A 24 33 737 oder der DE-A-25 25 185 sind chemische oder physikalische Beschichtungsverfahren erwähnt worden.

In der DE 27 17 842 A1 wird hierzu ausgeführt, dass es zur Einsparung des getrennten Arbeitsganges, der zu Schichtaufbringung mittels CVD oder PVD erfor-

derlich sei, sinnvoll wäre, den Hartmetallkörper nach dem Fertigsintern bei hohen Temperaturen einem Druck zwischen 2 bar (2×10^6 Pa) und 5000 bar (5×10^8 Pa) unter stickstoffhaltiger Atmosphäre auszusetzen. Die Behandlungstemperatur soll zwischen 800°C und einer oberen Grenze liegen, die mindestens 50°C unter der maximalen Sintertemperatur liegt. Mit dieser "Oberflächenaufstickung", die bis zu einer Tiefe von 300 µm wirksam sein soll, sollte ein verbessertes Verschleißverhalten sowie eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit und eine Erniedrigung der Diffusions- und Klebeneigung des Hartmetalles bei seiner Wechselwirkung mit dem Verschleißpartner gewährleistet werden. Für viele praktische Anwendungen ist jedoch nach wie vor nicht auf eine Oberflächenbeschichtung verzichtbar. Insbesondere bei Diamantbeschichtungen, aber auch Beschichtungen anderer Zusammensetzung stellt sich das Problem der schlechten Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Substratkörper. Ursache für eine mangelhafte Haftung ist beispielsweise ein zu hoher Bindergehalt an der Substratkörperoberfläche.

In der DE 199 22 059 A1 wird ein Hartmetall- oder Cermet-Körper mit einer Hartstoffphase aus WC und/oder mindestens einem Carbid, Nitrid, Carbonitrid und/oder Oxicarbonitrid mindestens eines der Elemente IVa-, Va- oder VIa-Gruppe des Periodensystems und einer Bindemetallphase aus Fe, Co und/oder Ni, deren Anteil 3 bis 25 Massen% beträgt, vorgeschlagen, bei der aus der Körperoberfläche um 2 bis 20 µm WC-Kristallite herausragen. Dies soll dadurch erreicht werden, indem entweder eine stickstofffreie Mischung aus Hartstoffen und Bindemetallen zu einem Grünling vorgepreßt und in einer Vakuum- oder Inertgasatmosphäre auf eine zwischen 1200°C und der Sintertemperatur liegende Temperatur aufgeheizt wird, wonach spätestens bei

Erreichen der Sintertemperatur zumindest zeitweise eine stickstoff- und ggf. kohlenstoffhaltige Atmosphäre mit einem Druck zwischen 10^3 und 10^7 Pa eingestellt wird, anschließend ggf. auf Sintertemperatur aufgeheizt und diese über eine Haltezeit von mindestens 20 min aufrechterhalten oder in dieser Zeit von mindestens 20 min nur eine geringe Abkühlung von maximal 2°C/min durchgeführt und anschließend abgekühlt wird. Beim Aufheizen oder spätestens ab Erreichen der Sintertemperatur bleibt

die eingestellte Stickstoffatmosphäre erhalten, bis in der Abkühlphase mindestens 1000°C erreicht wird.

Alternativ hierzu wird eine mindestens 0,2 Massen% Stickstoff enthaltende Mischung aus Hartstoffen und Bindermetallen vorgepreßt und der hierdurch hergestellte Grünling auf Sintertemperatur erwärmt, wobei die während des Aufheizens eingestellte Inertgas- oder Vakuumatmosphäre ab Erreichen einer Temperatur zwischen 1200°C und der Sintertemperatur zumindest zeitweise durch Einlaß von Stickstoff enthaltenen Gasen unter einem Druck von 10^3 bis 10^7 Pa gegen diese Gasdruckatmosphäre ausgetauscht wird. Die Sinterhaltezeit beträgt mindestens 30 min; bei Aufheizen ab 1200°C oder später soll der Stickstoff-Druck aufrechterhalten bleiben, bis in der Ofenatmosphäre bei der Abkühlung mindestens 1000°C erreicht sind.

Das vorstehende Verfahren setzt jedoch eine Hartstoffzusammensetzung voraus, bei der in erheblichem Maße neben WC und dem Binder noch erhebliche Mengen weiterer Carbide, Nitride oder Carbonitride anwesend sein müssen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen verbesserten, im wesentlichen zweiphasigen Hartmetallkörper der eingangs genannten Art und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, der gegenüber den nach dem Stand der Technik bekannten Substratkörpern eine bessere Haftung für Oberflächenbeschichtungen, die aus der Gasphase abgeschieden werden, liefert. Solche Schichten können z.B. aus Diamant, amorphem Kohlenstoff, kubischem Bornitrid, Kohlenstoffnitriden, Oxiden sowie metallischen Hartstoffen aus Carbiden, Nitriden, Carbonitriden und Oxicarbonitriden, insbesondere der Elemente der IVa- bis VIa-Gruppe des Periodensystems bestehen.

Diese Aufgabe wird durch den Hartmetall-Substratkörper nach Anspruch 1 gelöst, bei dem erfindungsgemäß die Summe der Bindemetalle zum Substratkörper hin in einer Tiefe von 0 bis 1 µm auf weniger als die Hälfte der Konzentration der Bindemetalle im Substratkörperinneren abfällt. Der prozentuale Anteil an Dotierungsmitteln im Hartmetall, das aus WC und einer Binderphase besteht, ist erfindungsgemäß auf

4 Massen% begrenzt. Ebenso limitiert ist der prozentuale Anteil einer etwaigen dritten kubischen Phase auf maximal 4 Vol%.

Im Unterschied zu den nach dem Stand der Technik geschaffenen Hartmetallkörpern wird nicht nur eine bloße Binder-Verarmung in den oberflächennahen Randzonen angestrebt, sondern eine Randzone, bei der die durch Binderverarmung geschaffenen "Freiräume" durch Dotierungsmittel "aufgefüllt" werden. Die Menge der Dotierungsmittel soll jedoch auf 15 Massen%, bezogen auf die Bindemetallphase, beschränkt werden, die ihrerseits 3 Massen% bis 25 Massen% der Gesamtmenge ausmachen kann. Der Rest, nämlich 75 bis 97 Massen%, besteht aus der reinen WC-Hartstoffphase. Vorzugsweise nimmt die Konzentration der Binderphase in dem genannten oberflächennahen Bereich graduell ab, wohingegen die Konzentration der Dotierungsmittel, des Kohlenstoffs und des Stickstoffs graduell zunehmen.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist die Korngröße des WC im Hartmetall-Substratkörper maximal 1,5 μm .

Insbesondere eignet sich der vorstehend beschriebene Hartmetall-Substratkörper für Schichten aus Diamant, aber auch aus Carbiden, Nitriden und/oder Carbonitriden des Titans, Zirkoniums und/oder Hafniums oder aus Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Mischungen aus Oxiden, amorphem Kohlenstoff, aus kubischem Bornitrid oder Kohlenstoffnitriden.

Vorzugsweise sind in der oberflächennahen Randzone Nitride des metallischen Dotierungsmittels, z.B. TiN , CrN oder VN , angereichert.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Hartmetall-Substratkörpers wird das Verfahren nach Anspruch 6 oder Anspruch 7 verwendet.

In der ersten Ausführungsalternative wird die Ausgangspulvermischung der gewünschten Hartmetallzusammensetzung pulvermetallurgisch in nach dem Stand der Technik bekannter Weise vorbehandelt, zu einem Grünling vorgepreßt und bis

zur Sintertemperatur erwärmt, wobei in der Aufheizphase nach Erreichen des Eutektikums, aber spätestens nach Erreichen der Sintertemperatur die Vakuum- oder Inertgasatmosphäre durch eine N_2 -Atmosphäre mit einem N_2 -Druck $\leq 10^5$ Pa ersetzt und zumindest bis zum Erreichen der Sintertemperatur oder bis zum Ende der Haltezeit, in der der Körper auf Sintertemperatur gehalten wird, aufrechterhalten wird.

Alternativ hierzu ist es auch möglich, die Stickstoff-Behandlung nach dem Fertigintern vorzunehmen, und zwar indem der fertiggesinterte Körper unterhalb der eutektischen Temperatur einer N_2 -Atmosphäre unter einem Druck p von $10^5 \text{ Pa} < p < 10^7 \text{ Pa}$ über mindestens 10 min ausgesetzt wird. Diese Behandlung kann entweder in der Abkühlphase nach dem Sintern oder in einem zweiten Arbeitsschritt, ggf. auch im Anschluß an eine Schleif- und/oder Strahlbehandlung des fertiggesinterten Körpers angeschlossen werden.

Die Stickstoffatmosphäre kann entweder durch Einleitung von Stickstoffgas in die Ofenatmosphäre oder auch durch Einleitung von Präkursoren, d.h. N-haltigen Gasen, eingestellt werden, aus denen sich Stickstoff bei der entsprechenden Temperatur in der Gasatmosphäre in situ bildet.

Es ist allgemein bekannt, dass mit der Zeitspanne und mit der Gaszusammensetzung, bei der sich der Sinterkörper oberhalb eutektischer Temperaturen befindet, die Größe der WC-Kristallite beeinflusst werden kann. Längere Behandlungszeiten führen zu größeren WC-Kristalliten.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird der Körper auf 1250°C erwärmt und diese Temperatur über eine Zeitdauer von mindestens 20 min gehalten, bevor mit der Aufheizung auf die Sintertemperatur fortgefahren wird. Weiterhin vorzugsweise wird der Körper in der Aufwärmphase zunächst im Vakuum und erst ab ca. 1250°C in einer Inertgasatmosphäre, z.B. aus Argon, bis zur Sintertemperatur erwärmt, bei deren Erreichen die Stickstoffatmosphäre mit einem Druck von mindestens 10^4 Pa eingestellt wird. Vorzugsweise liegen die Aufheiz- und Abkühlraten maximal bei $10^\circ\text{C}/\text{min}$, bevorzugt liegt die entsprechende Rate zwischen $2^\circ\text{C}/\text{min}$ und $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung sind in der Ausgangsmischung zusätzlich bis zu 15 Massen%, bezogen auf die Binderphase, Carbide, Nitride, Carbonitride der Elemente der Iva-, Va- und Vla-Gruppe des Periodensystems oder des Al oder Komplexcarbide, Komplexnitride und/oder Komplexcarbonitride der Form Ti_2AlC , Ti_2AlN , Cr_2AlN , Cr_2AlC enthalten, vorzugsweise jedoch nur jeweils in einer Menge wie maximal in der Binderphase gelöst werden kann. Diese Löslichkeitsgrenze ist jeweils durch Summe der gelösten Elemente bestimmt und kann sich für jedes Element durch Zugabe anderer lösbarer Elemente ändern.

Bei der vorbeschriebenen Behandlung der Sinterkörper in einer Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von 10^2 Pa bis 10^7 Pa diffundieren die Dotierungsmittel bzw. deren Carbide, Nitride oder Carbonitride in Richtung der Substratoberfläche und verdrängen durch Anreicherung von entsprechenden Hartstoffpartikeln, die noch zusätzlich durch die Kombination des vorhandenen Stickstoffes und mindestens eines der Metalle verstärkt werden kann, die Binderphase in tiefere Regionen, die dadurch an der Oberfläche verarmt. Die Stickstoffbehandlung wirkt jedoch auch aufgrund der Tatsache, dass Stickstoff in der Binderphase gelöst wird, auf die Kohlenstoffaktivität, die wiederum die Ausscheidung von Hartstoffphasen beeinflusst. Auch hierdurch kann eine Hartstoffphasenanreicherung in der Oberfläche gesteuert werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

Es zeigen

Fig. 1 ein Sinterprofil für die Behandlung einer Probe,

Fig. 2a, b jeweils ein halbquantitatives GDOS-Tiefenprofil der Probe A,

Fig. 3a, b jeweils ein halbquantitatives GDOS-Tiefenprofil der Probe C,

Fig. 4 weitere Sinterprofile und

Fig. 5a, b jeweils ein halbquantitatives GDOS-Tiefenprofil der Probe C, die gemäß einem Sinterprofil nach Fig. 4 unterzogen worden ist.

Fünf Legierungen gemäß der in der folgenden Tabelle aufgeführten Zusammensetzung wurden in üblicher Weise gemahlen, gemischt und zu einem Grünling vorgepreßt sowie anschließend einer Sinterbehandlung unterzogen, deren Sinterprofil der Fig. 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1

Probenzusammensetzung

Sinterkörper	Zusammensetzung (Masse%)
A	92 % WC, 7,5 % Co, 0,5 % Ti_2AlC
B	91,75 % WC, 0,75 % Cr_3C_2 , 3,75 % Co, 3,75 % Ni
C	91,75 % WC, 0,75 % Cr_3C_2 , 4,5 % Co, 1,5 % Ni, 1,5 % Fe
D	91,75 % WC, 0,75 % Cr_3C_2 , 7,5 % Co
E	91,4 % WC, 0,75 % Cr_3C_2 , 0,35 % Mo_2C , 7,5 % Co

Die vorgenannte Legierung A ist mit einer Aufwärmgeschwindigkeit von 5°C/min zunächst auf 1250°C erwärmt worden. Diese Temperatur wurde etwa 30 min gehalten, wonach eine Argon-Gasatmosphäre mit einem Druck von 5×10^3 Pa eingestellt wurde. Gleichzeitig ist die Erwärmung des Sinterkörpers mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min fortgesetzt worden, wobei bei Erreichen von 1480°C ein N_2 -Druck von 7×10^4 Pa eingestellt wurde, der auch nach Erreichen der Sintertemperatur von 1480°C aufrechterhalten blieb. Die Sinterdauer betrug ca. 1 Stunde, wonach der Ofen abgeschaltet worden ist.

Bei dem Sinterkörper gemäß Probe A war festzustellen, dass durch die N_2 -Behandlung die oberflächennahen Regionen in einer Tiefe bis zu 1 µm derart beeinflusst wurden, dass dort die Binderphase, d.h. die Summe der Bindemetalle verarmte und eine deutliche Anreicherung der Hartstoffphase an der Oberfläche und in den oberflächennahen Bereichen erzeugt wurde (siehe Fig. 2a). Dies konnte sowohl

im metallographischen Querschliff als auch rein optisch durch eine Farbveränderung festgestellt werden. Fig. 2b zeigt das Verhältnis des Dotierungsmittels Ti zum Bindemetall Co. Man erkennt, dass das Dotierungselement im Verhältnis zum Bindemetall sich zur Oberfläche des Substratkörpers hin stark anreichert und an der Oberfläche eine sehr dünne Ti(C,N)-Schicht vorliegt.

Als weiteres Beispiel für den erzielten Effekt der Modifikation der Randzone zeigt Fig. 3a ein halbquantitatives GDOS-Tiefenprofil. Man erkennt deutlich, dass die Summe der Bindemetalle (Fe, Co, Ni) an der äußeren Oberfläche abnimmt. Fig. 3b zeigt ein zur Oberfläche in geringeren Eindringtiefen (ca. 0,1 μm) deutlich ansteigendes Verhältnis $\text{Cr}/(\text{Co} + \text{Fe} + \text{Ni})$. Dies bedeutet, dass im Binder in der gradierten Randzone, welche durch Stickstoff beeinflusst ist, der Cr-Anteil in der Binderphase relativ zu den anderen Elementen der Binderphase gegenüber der nicht durch Stickstoff beeinflussten, inneren Bereiche der Legierung erhöht ist. Der Stickstoffgehalt nimmt in der Randzone stark, der Kohlenstoff- und Wolfram-Gehalt geringfügig zur Oberfläche hin zu.

Proben des Typs A bis F gemäß Tabelle 1 wurden verschiedenen Glühungen und Sinterungen bei erhöhtem Stickstoffdruck gemäß Tabelle 2 unterzogen.

Tabelle 2

Sinterprofile für die Proben A bis F der Tabelle 1

Probe	Sinterprofil
B	Zyklus 7
C	Zyklus 7
A	Zyklus 7
C	php_1
A	php_1
D	php_2
E	php_2
C	php_2
E	php_2
B	php_2
D	php_2a
F	php_2a
D	php_2b
F	php_2b.

Die Sinterprofile sind in Tabelle 3 sowie Fig. 4 wiedergegeben.

Tabelle 3

Tabellarische Beschreibung der Sinterprofile

Vorbehandlung	p(N ₂) bar	max. Temperatur	Haltezeit bei max. Temperatur h	Abkühl- bedingungen
---------------	---------------------------	--------------------	--	------------------------

Zyklus 8

dynamisches Vakuum bis max. Temperatur	5	1200°C	10	abkühlen lassen = 250°C/min
--	---	--------	----	--------------------------------

Zyklus 7

dynamisches Vakuum bis max. Temperatur	25	1280°C	10	abkühlen lassen = 250°C/min
--	----	--------	----	--------------------------------

php_1

dynamisches Vakuum bis max. Temperatur	25	1400°C	1	bis 1200°C mit 5°/min dann abkühlen lassen = 250°C/min
--	----	--------	---	---

php_2

dynamisches Vakuum bis 1200°C	25 bei 1200°C	1400°C	1	bis 1200°C mit 5°/min dann abkühlen lassen = 250°C/min
-------------------------------------	------------------	--------	---	---

php_2a

dynamisches Vakuum bis 1200°C	25 bei 1200°C	1400°C	2	bis 1200°C mit 5°/min dann abkühlen lassen = 250°C/min
-------------------------------------	------------------	--------	---	---

php_2b

dynamisches Vakuum bis 1200°C	25 bei 1200°C	1400°C	4	bis 1200°C mit 5°/min dann abkühlen lassen = 250°C/min
-------------------------------------	------------------	--------	---	---

Ein halbquantitatives GDOS-Tiefenprofil der Probe C ist in Fig. 5 dargestellt, welches die Abnahme der Summe der Bindemetalle in oberflächennahen Bereichen zeigt. Die Summe der Bindemetalle zeigt wieder die gleiche Charakteristik wie im Falle der gleichen vakuumgesinterten Sorte. Auch der N- und der C-Anteil ist wie im Falle der unter vermindertem Druck gesinterten Legierung C zur Oberfläche hin erhöht. Fig. 5b zeigt einen deutlichen Anstieg der $\text{Cr}/(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe})$ -Konzentrationsverhältnisses zu randnahen Zonen.

Durch die Wahl der Dotierungselemente bzw. deren Verbindungen und auch durch Wahl des Stickstoffdruckes kann die Randzone des fertigen Hartmetall-Sinterkörpers so eingestellt werden, dass nicht nur eine Anreicherung an Dotierungsmitteln, sondern sogar die Bildung einer Diffusionsschicht aus Nitriden gefördert wird. Wird beispielsweise Cr oder eine Cr-Verbindung als Dotierung eingesetzt, so entsteht bei einer Vakuumsinterung mit späterer N_2 -Gasphaseneinstellung unter kleinen Drücken ($< 105 \text{ Pa}$) keine Chromnitrid-Schicht oder -Anreicherung, weil sich Chromnitride bei geringen Stickstoffdrücken nicht bilden. Hingegen kann mittels einer Dotierung einer V- oder Ti-haltigen Phase die Bildung von TiN oder VN oder von $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ oder $\text{V}(\text{C},\text{N})$ unter denselben Bedingungen hervorgerufen werden, weil Vanadiumnitride bzw. -carbonitride bereits bei geringen Stickstoffdrücken ausgebildet werden.

Ansprüche

1. Hartmetall-Substratkörper, bestehend aus einer WC-Hartstoffphase und einer 3- bis 25 Massen%igen Binderphase, die neben mindestens einem der Bindemetalle Fe, Co und/oder Ni noch bis zu 15 Massen% (bezogen auf die Binderphase) gelöste Dotierungsmittel enthält, die aus der Gruppe Al, Cr, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf bestehen,
dadurch gekennzeichnet,
dass der prozentuale Anteil aller Dotierungsmittel im Hartmetall auf maximal 4 Massen% begrenzt ist, dass der Anteil einer kubischen Phase im Hartmetall kleiner als 4 Vol% ist und dass der Bindemetallgehalt in einer Hartmetall-Substratkörper-Randzone von bis zu 1 μm , vorzugsweise bis zu 0,5 μm , auf weniger als das 0,5-fache des Bindergehaltes im Substratkörperinneren abfällt.
2. Hartmetall-Substratkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Binderphase zur Substratkörperoberfläche hin graduell abnimmt und die Konzentration des Dotierungsmittels in entsprechender Weise graduell zunimmt.
3. Hartmetall-Substratkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngröße des WC $\leq 1,5 \mu\text{m}$ beträgt, wobei bei WC-Feinstkorn-Hartmetallen (Korngröße $\leq 0,8 \mu\text{m}$) und/oder bei WC-Ultrafeinstkorn-Hartmetallen (Korngröße $\leq 0,5 \mu\text{m}$) vorzugsweise Cr, V und/oder Ta als Dotierungsmittel enthalten sind.
4. Hartmetall-Substratkörper, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Substratkörperoberfläche mindestens eine Schicht aus einem Carbid, Nitrid und/oder Carbonitrid des Ti, Zr und/oder Hf und/oder aus Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Oxiden, amorphem Kohlenstoff, aus Diamant, kubischem Bornitrid, Kohlenstoffnitrid

(CN_x) oder anderen mindestens eines der Elemente B, C, N und/oder O aufweisenden Verbindungen aufgebracht ist.

5. Hartmetall-Substratkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der oberflächennahen Randzone Nitride oder Carbo-nitride des metallischen Dotierungsmittels angereichert sind.
6. Verfahren zur Herstellung des Hartmetall-Substratkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Ausgangsmischung pulvermetallurgisch vor-behandelt, zu einem Grünling vorgepreßt und abschließend in der Atmosphäre eines Ofens erwärmt und gesintert wird, dadurch gekennzeichnet, dass in der Aufheizphase nach Erreichen des Eutektikums, aber spätestens nach Errei-chen der Sintertemperatur die Vakuum- oder Inertgasatmosphäre durch eine N₂-Atmosphäre mit einem N₂-Druck $\leq 10^5$ Pa ersetzt und zumindest bis zum Erreichen der Sintertemperatur aufrechterhalten wird.
7. Verfahren zur Herstellung des Hartmetall-Substratkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Ausgangsmischung pulvermetallurgisch vor-behandelt, zu einem Grünling vorgepreßt und abschließend in der Atmosphäre eines Ofens erwärmt und gesintert wird, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Fertigsintern oder ggf. in einer Endbehandlung unterhalb der eutekti-schen Temperatur der Sinterkörper einer N₂-Atmosphäre unter einem Druck (p) von $10^5 \text{ Pa} < p < 10^7 \text{ Pa}$ über mindestens 10 min ausgesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stick-stoffatmosphäre durch Einleitung von Präkursoren, d.h. N-haltigen Gasen ein-gestellt wird, wobei sich Stickstoff in der Gasatmosphäre in situ bildet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bis auf 1250°C während der Aufheizphase erwärmt und diese Temperatur eine Zeitdauer von mindestens 20 min, vorzugsweise mehr als 1 h, gehalten wird, bevor mit der Aufheizung auf die Sintertemperatur fortgefahren wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst in der Aufwärmphase bei etwa 1200°C das bisher bestehende Vakuum durch eine Inertgasatmosphäre, vorzugsweise bei einem Druck von 10^3 Pa bis 10^4 Pa, und erst bei Erreichen der Sintertemperatur die Stickstoffenthaltende Atmosphäre bei höherem Druck, vorzugsweise $\geq 10^4$ Pa eingestellt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheiz- und Abkühlrate bis zu 10°C/min beträgt, vorzugsweise zwischen 2°C/min und 5°C/min liegt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der Ausgangsmischung bis zu 15 Massen% der Binderphase zusätzliche Carbide, Nitride, Carbonitride der Elemente der IVa- oder VIa-Gruppe des Periodensystems oder des Al oder Komplexcarbide, Komplexnitride und/oder Komplexcarbonitride der Form Ti_2AlC , Ti_2AlN , Cr_2AlN , Cr_2AlC enthalten sind.

FIG. 1

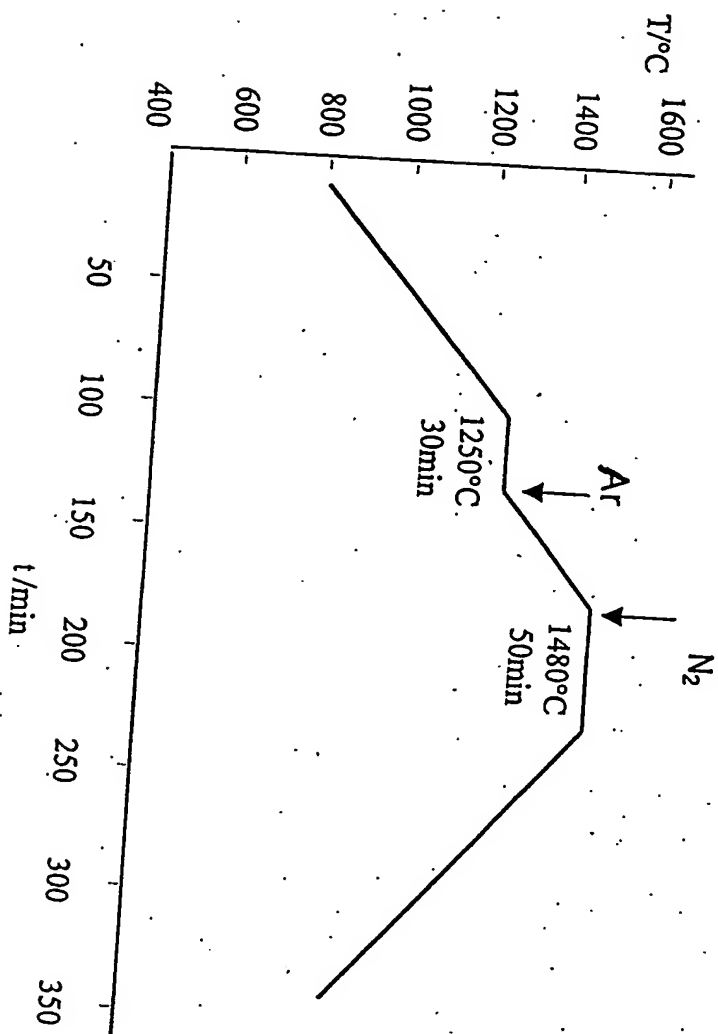


FIG. 2a

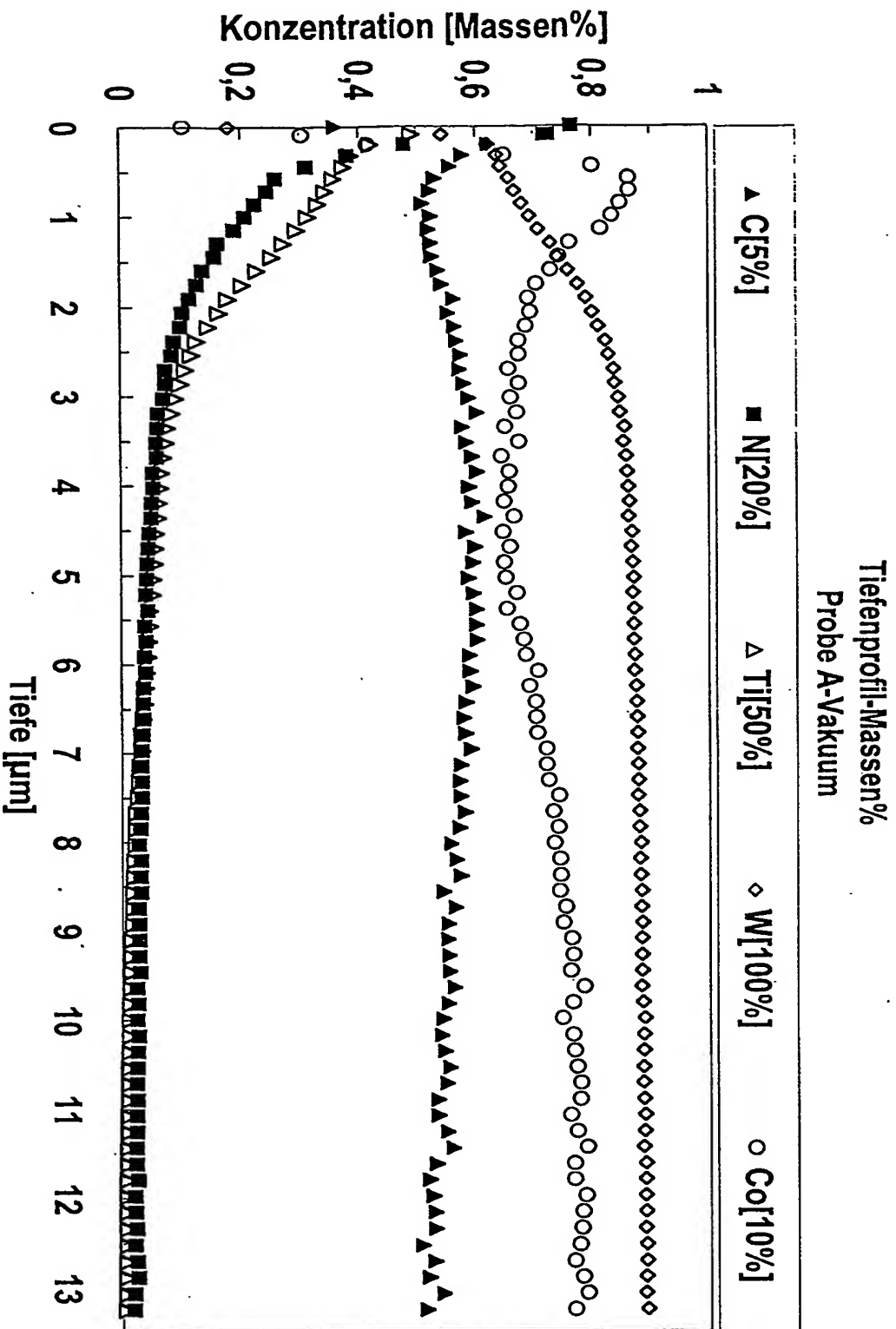
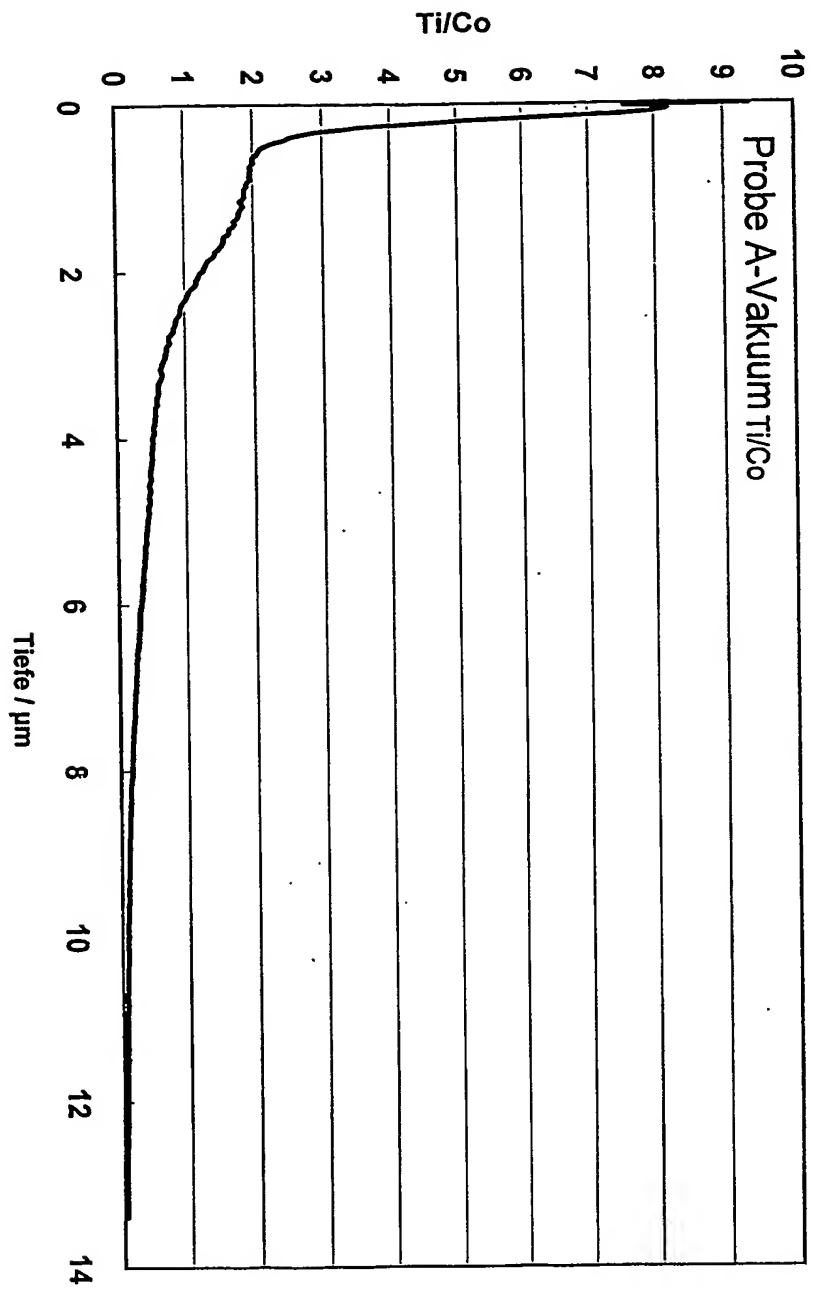
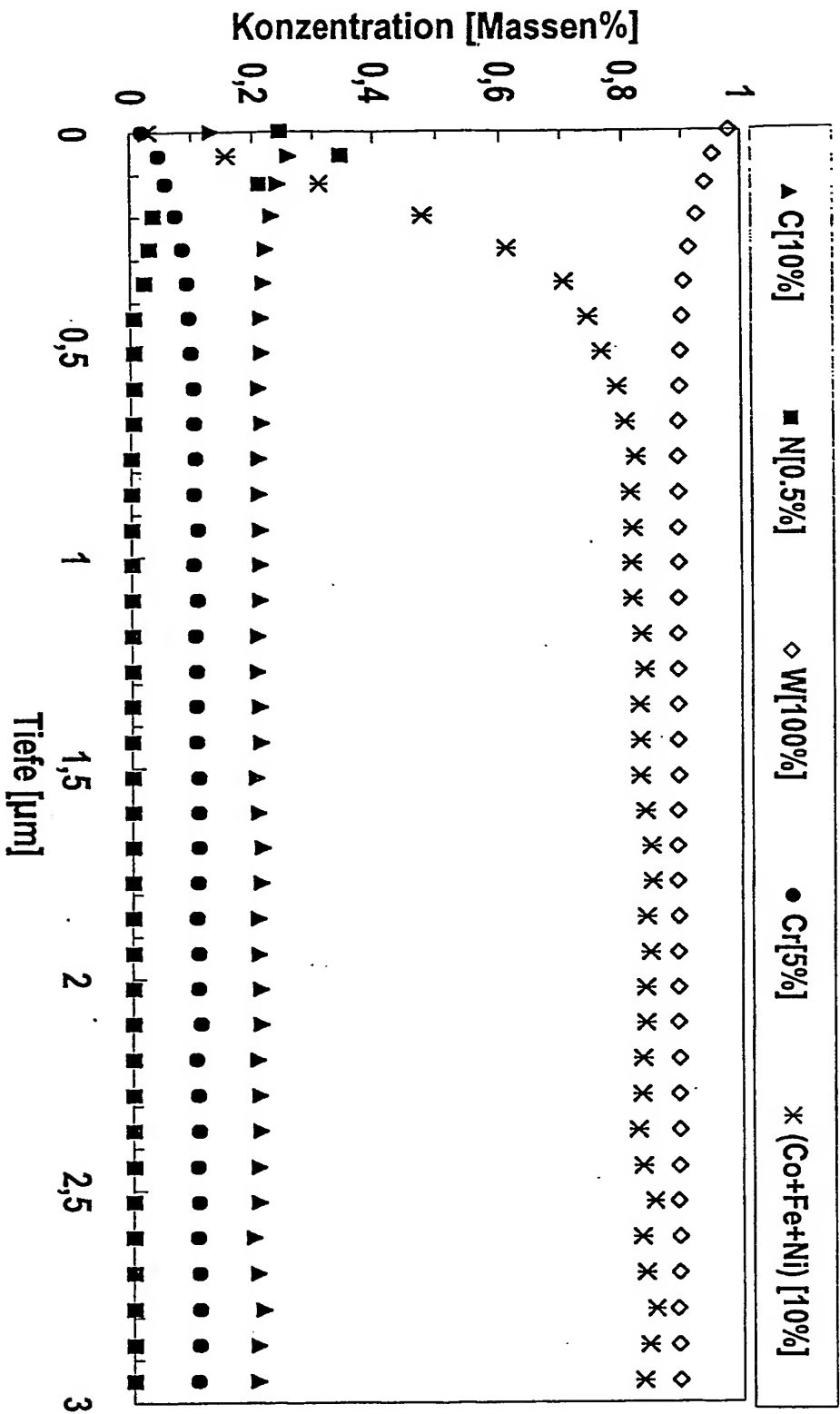


FIG. 2b



Tiefenprofil-Massen%
Probe C-Vakuum

FIG. 3a



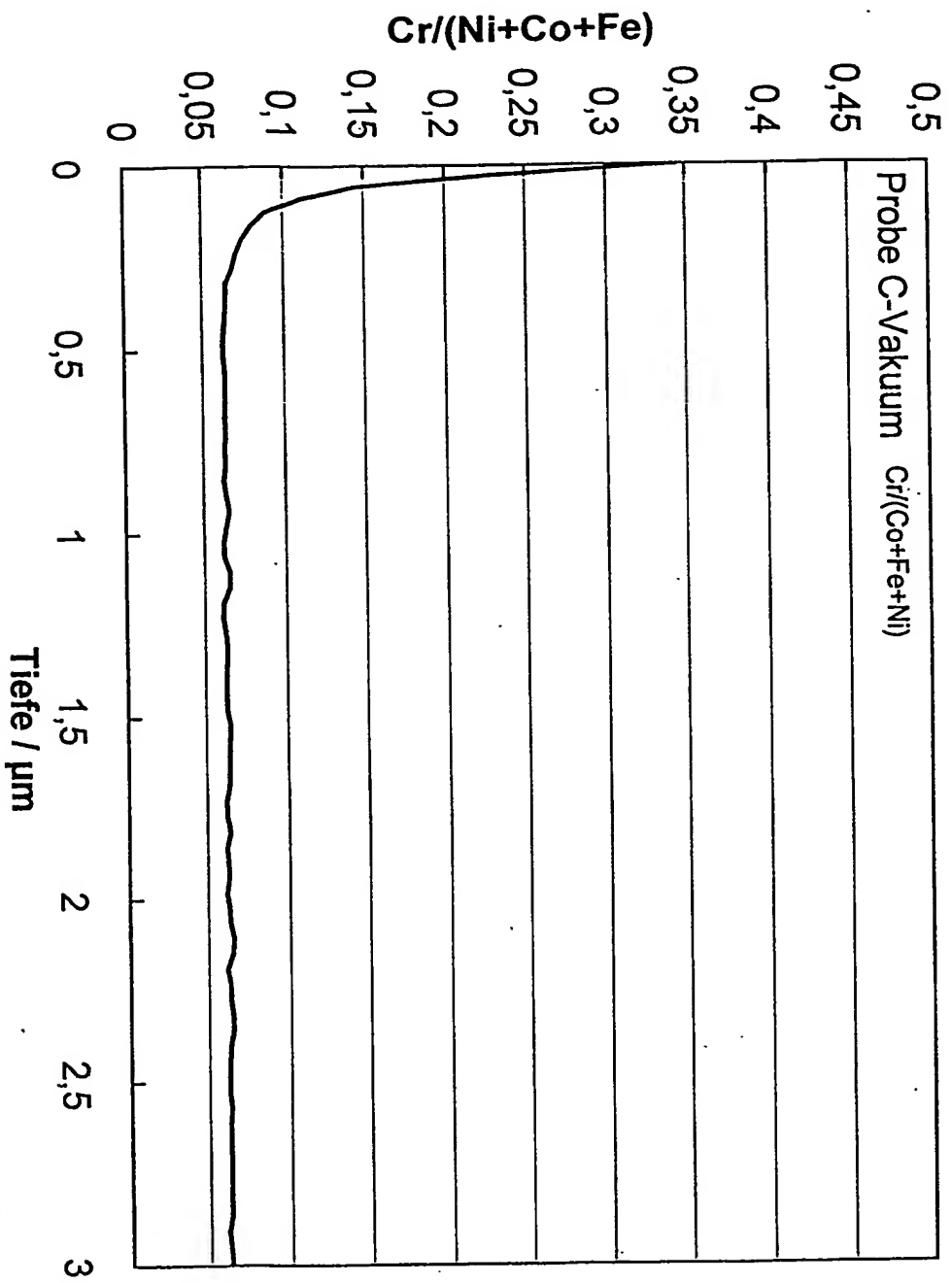
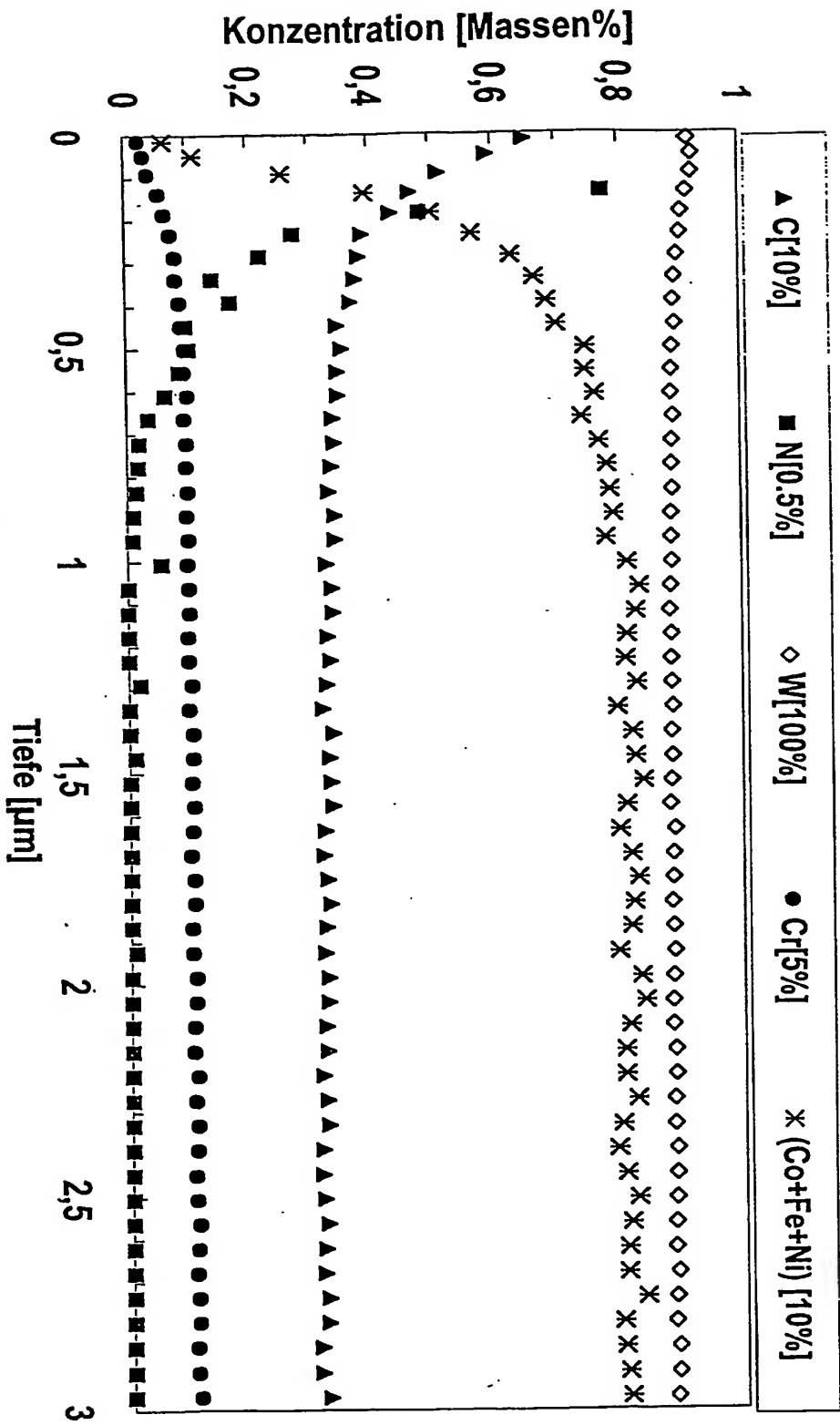


FIG. 3b

FIG. 5a

Tiefenprofil-Massen%
Probe C-Druck



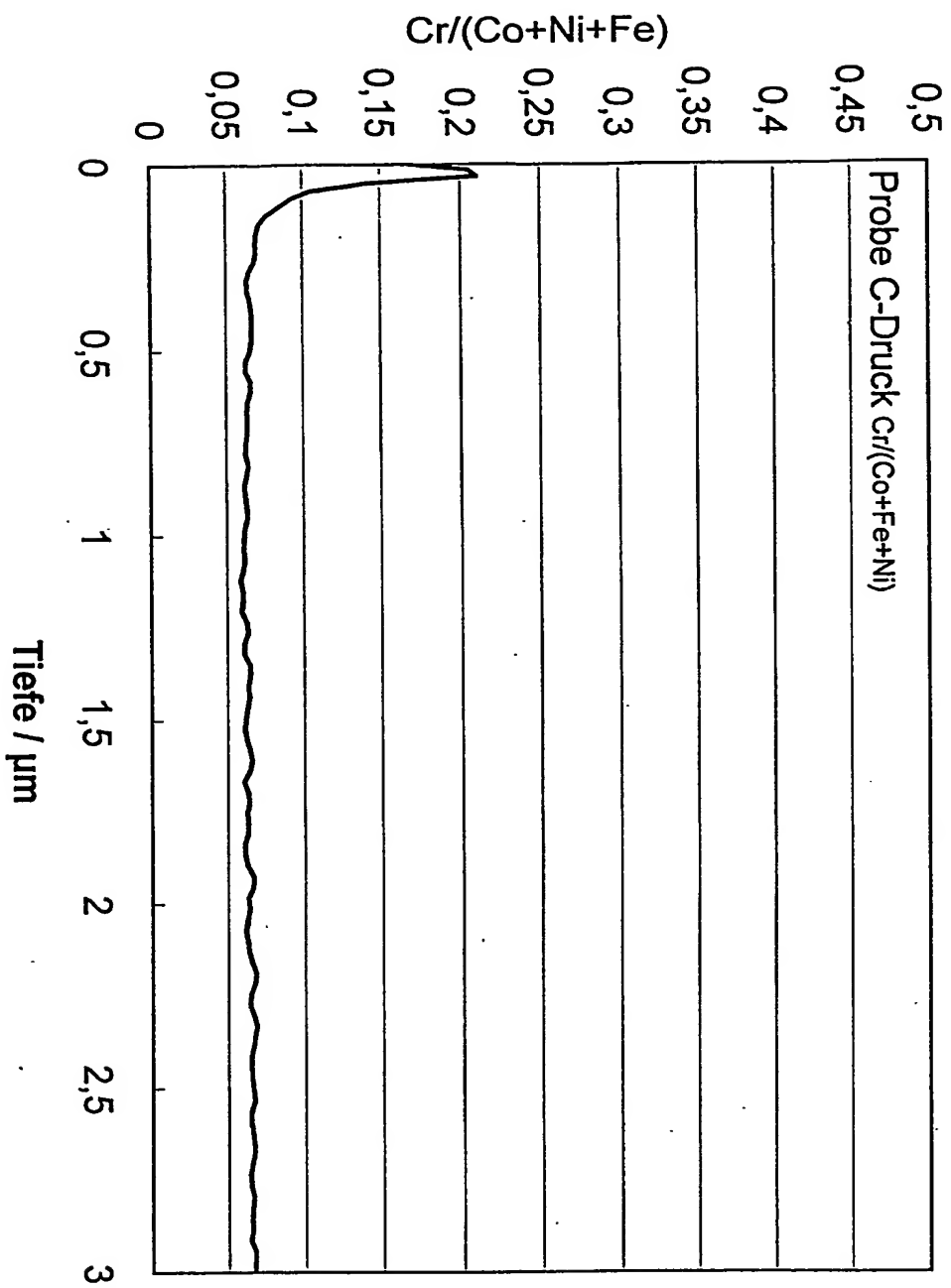


FIG. 5b

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.